

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-229635
 (43)Date of publication of application : 11.10.1991

(51)Int.CI. B01J 19/00
 C01G 23/047
 C04B 41/85
 C08F 26/10
 // H01L 31/04

(21)Application number : 02-023326 (71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD
 (22)Date of filing : 01.02.1990 (72)Inventor : SAITO YASUHIRO
 TADA HIROAKI
 HYODO MASATO

(54) PREPARATION OF INSULATOR COATED SEMICONDUCTOR FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance dispersibility without exerting adverse effect on the quality of a silica film by adding a water-soluble polymer to a treating solution composed of an aqueous hydrogen silicofluoric acid solution saturated with silica when a silica film is precipitated and formed on semiconductor fine particles using said treating solution.

CONSTITUTION: In a method preparing insulator coated semiconductor fine particles wherein an insulator film is formed on the surfaces of semiconductor fine particles, a silica film is precipitated and formed on the semiconductor fine particles using a treating solution composed of an aqueous hydrogen silicofluoric acid solution saturated with silica and, at this time, a water-soluble polymer (e.g. 1-vinyl-2-pyrrolidone polymer) is added to the treating solution. As a result, dispersibility can be enhanced without exerting adverse effect on the quality of the silica film. For example, when the fine particles treated by this method are used in paint, good effect is imparted to both of the suppression of photocatalytic activity and physical properties such as gloss. Further, the capacity of light control glass can be enhanced and the weatherability life thereof can be markedly extended.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-229635

⑫ Int. Cl. 5

B 01 J 19/00
 C 01 G 23/047
 C 04 B 41/85
 C 08 F 26/10
 // H 01 L 31/04

識別記号

MNN

庁内整理番号

N 6345-4G
 7158-4G
 Z 8821-4G
 7242-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)10月11日

7522-5F H 01 L 31/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法

⑮ 特 願 平2-23326

⑯ 出 願 平2(1990)2月1日

⑰ 発明者 斎藤 靖弘 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑰ 発明者 多田 弘明 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑰ 発明者 兵藤 正人 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑰ 出願人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

⑰ 代理人 弁理士 大野 晴市

明細書

1. 発明の名称

絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 半導体微粒子表面上に絶縁体被膜が形成された絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法において、半導体微粒子をシリカを飽和させた珪沸化水素酸水溶液の処理液を用いてシリカ被膜を析出形成させる際に、該処理液中に水溶性ポリマーを添加することを特徴とする絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法。

(2) 该水溶性ポリマーが1-ビニル-2-ビロリドンポリマーである特許請求の範囲1項記載の絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[虚葉上の利用分野]

本発明は、半導体微粒子の表面にその凝集を防止しつつ、シリカ被膜等の絶縁体被膜を

形成させる方法に関する。

この方法は、特に建築、車両等の顔料、調光ガラス(光の透過率を変化させることでできる窓用ガラス)に用いる異方性双極子半導体微粒子等で、凝集が光沢あるいは調光機能など物性、性能に悪影響を及ぼす場合に、一次微粒子表面にち密な被膜を形成させるのに有用である。

[従来の技術]

半導体微粒子、特にチタニア微粒子は紫外光($\lambda < 400 \text{ nm}$)を吸収することによって伝導帯に電子、および価電子帯に正孔を生ずる、いわゆる光触媒活性であるが、チタニア微粒子が該性質を有するため、これが引きがねとなって周囲に存在する水、有機物等を分解することが知られている。

現在、チタニア微粒子の用途は50%以上は塗料用顔料である。また、微粒子の新しい応用として、異方性微粒子サスペンションを用いた調光ガラスが提案されている(例えば

特開昭61-69036)。これらに用いられるチタニア微粒子はその光触媒作用によつて塗料の劣化、顔料では肌荒れがおこる。そのため、チタニア微粒子のほとんどはシリカなどの絶縁体で被覆して用いられている。シリカ被覆法としては珪藻化物水溶液を用いた液相析出法が膜の均一性、ち密性から調光素子にも適用できるものとして期待される。(例えば特開平1-212224)しかし、これらの微粒子としては平均粒径がミクロン以下の大きさのものが要求されるため非常に凝集しやすくなる。さらに、シリカ被覆処理に用いられる処理液は、イオン強度が大きく、凝集作用を及ぼす。その結果、被覆処理の段階で互いに強く凝集し、数μm程度の大きさになる。

【発明が解決しようとする問題点】

被覆処理後にサンドミル等で微粒子凝聚体を解砕する方法は、確実な方法であるが、大きな問題点が存在する。

の分散を維持することが非常に重要な課題となる。

【課題を解決するための手段】

水溶液系で微粒子を分散させるための効果としては次の4つが考えられる。

- 1) 電気二重層間の静電反発
- 2) 水和層間の反発
- 3) 界面活性剤の添加
- 4) 水溶性ポリマー吸着層間の反発

しかしながら、シリカ被覆処理に用いる珪藻化水素酸水溶液はイオン強度が大きい強酸である。このため電気二重層は圧縮される。また、イオンに束缚されていない水、いわゆるバルク水がほとんど存在しないため微粒子表面の吸着水の厚みは非常に小さく、これによる反発もさほど期待できない。さらに、各種界面活性剤も強酸中では、ほとんど効果がない。

そこで、珪藻化水素酸水溶液を用いる系で微粒子の分散を維持させる方法としては、微

被覆処理時に微粒子が凝集している場合、凝聚体単位でシリカ被覆される。この場合、微粒子同志が接触していて表面に膜が形成されていない部分が存在する。

そのため、処理後に微粒子を解砕すると、シリカ被覆されていない部分が露出する。シリカ被覆されていない部分はシリカ被膜が形成されている部分の10倍以上の光触媒活性を有するため、解砕前後で光触媒活性は著しく増加する。さらに、調光ガラスへ応用する場合には、凝聚体にシリカ被覆されていると解砕の際に非常に強い力をかける必要があるため、異方性微粒子の一部は折れてしまう。従って、機械的な解砕法は微粒子のアスペクト比を減少させ、調光機能の低下をもたらすことになる。つまり、このような微粒子では異方性が失われ、良好な調光機能が得られないことになる。

以上の理由から、いずれの用途においても微粒子への被覆処理を行ないながら微粒子間

粒表面に水溶性ポリマーを吸着させて立体障害による分散効果を検討することが最も有効と考えられる。微粒子表面に金属酸化物の被覆処理を行なう際に水溶性ポリマーを添加することにより分散性を向上させる方法は、液相析出法やソルゲル法で従来から提案されている。しかし、従来用いられた水溶性ポリマーのはほとんどは本提案のシリカ被覆処理液である珪藻化水素酸中では分解してしまい、分散安定化効果は得られないことがわかった。

本発明者らは、既往研究の結果、珪藻化水素酸水溶液のような強酸中においても分解されず分散効果を発現する水溶性ポリマーが存在し、なかでも1-ビニル-2-ビロリドンポリマー(通称ポリビニルビロリドン、以下PVPと略す)の分散効果が良好であることを見いだした。

本発明により凝集を防ぎつつシリカ膜の被覆が可能な半導体微粒子としては少なくとも表面が、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、

Fe_2O_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等の半導体であるものであればよいが、特に耐酸性の大きい TiO_2 、 SnO_2 に有効である。

【作用】

珪素酸水溶液を用いた液相析出法により形成されたシリカ膜は均一でかつ密である。 PVP を水溶液に添加する方法によれば、シリカ膜の膜質に悪影響を及ぼさず、かつ分散性を著しく向上させることができる。

これにより本方法で処理した微粒子は、例えば塗料として用いた場合に、光触媒活性の抑制と光沢等の物性の両方に対して良好な効果を与える。さらに、本発明は微粒子の異方性を維持しつつ光触媒活性を抑制できるため陽光ガラスの性能を高め、かつその耐候性寿命を著しく延ばすことを可能にするものである。

実施例 1

チタニア微粒子（平均粒径 0.2 μm ）1.5 g を 0.05 wt % の PVP を溶解させ

た水溶液 1.5 ml 中に分散させた。この懸濁液を 0.3 g の金属アルミニウムを溶解させた 2.5 mol/l のシリカ飽和珪素酸、100 ml に添加した。その後 3 時間マグネットミクスターによる攪拌下、35 °C の恒温槽中に懸濁液を放置し、微粒子上にシリカ被覆処理を行なった。反応後、微粒子は蒸留水により洗浄した後、150 °C で乾燥させた。

第 1 図 (a) に PVP を添加してシリカ被覆処理した微粒子の粒度分布を示す。さらに第 2 図にはシリカ被覆処理を施す前のチタニア微粒子の粒度分布を示す。両者の粒度分布を比較すると、PVP 添加系で処理した微粒子は、添加しない場合に比べて微粒子の凝聚体、つまり粒径の大きな粒子が少ないことが分かる。これは PVP を添加することにより微粒子の凝聚が妨げられ、シリカ被覆処理液中の微粒子の分散が著しく向上することを示している。

膜の均一性と密性を調べるために、このようにして得られたシリカ被覆チタニア微粒子の光触媒活性を評価した。評価方法は、硝酸銀水溶液中での銀イオンの還元反応を利用する公知な手段を用いた。

1 wt % の硝酸銀水溶液 5 ml に、100 mg のチタニア微粒子を分散させ、1.5 分間 Ar ガスを吹き込んだ。この懸濁液にマグネットミクスターによる攪拌下、400 W の高圧水銀灯を用いて 1 時間光照射を行なった。

た水溶液 1.5 ml 中に分散させた。この懸濁液を 0.3 g の金属アルミニウムを溶解させた 2.5 mol/l のシリカ飽和珪素酸、100 ml に添加した。その後 3 時間マグネットミクスターによる攪拌下、35 °C の恒温槽中に懸濁液を放置し、微粒子上にシリカ被覆処理を行なった。反応後、微粒子は蒸留水により洗浄した後、150 °C で乾燥させた。

得られたシリカ被覆チタニア微粒子は純水中で出力 200 W の超音波ホモジナイザーにより再分散させた後、ダイナミック光散乱光度計により粒度分布測定を行なった。また、PVP を添加したことによる分散効果を確認するため、PVP を添加しないだけで、他は上記と同一のシリカ被覆処理を施したチタニア微粒子についても同様に粒度分布の測定を行なった。

第 1 図 (a) に PVP を添加してシリカ被覆処理した微粒子の粒度分布を、第 1 図 (b)

光照射後、蒸留水で微粒子を洗浄した後、微粒子上に析出した銀の重量をプラズマ発光分析法 (ICP, Induced Coupled Plasma) により測定し、チタニア微粒子の光触媒活性の指標とした。

第 1 表に未処理及びシリカ被覆後のチタニア微粒子上に析出した銀の重量 (wt %) を示す。また、比較のため市販の高耐候性チタニア微粒子（帝國加工株式会社製、JR603）についても同様に銀の重量を示す。これらの比較より PVP を添加してシリカ被覆処理を行なったチタニア微粒子の光触媒活性は、未処理の場合と比較して 1/10、市販の高耐候性チタニア微粒子と比較しても、1/5 程度にまで光触媒活性が低下した。この結果から、ポロビニルビロリドンを添加してシリカ被覆処理を行なった場合、チタニア微粒子の光触媒活性を著しく抑制できることがわかった。

第1表 各種テクニア微粒子の光触媒活性の比較

微粒子	膜の光折出量 wt%
未処理テクニア微粒子	3.45
高耐候性テクニア微粒子 ^①	1.88
NSGテクニア微粒子 ^②	0.88

^① 帝国加工株式会社製、特許J R 603^② 本発明の方法によりシリカ被覆処理したテクニア微粒子

【発明の効果】

本発明による方法でシリカ被覆処理を行なった微粒子は、凝集体ではなく、一次粒子にシリカが被覆されている割合が多く、なおかつ膜の均一性、ち密性もすぐれている。

これは被覆処理液中でポロピニルビロリドンが微粒子表面に吸着することによる立体障

害効果により微粒子の凝集を防止し、なおかつ析出したシリカ膜の膜質に対して悪影響を及ぼさないことによる。この微粒子は顔料、塗料をはじめ、微粒子の異方性を維持する必要のある四光ガラスに用いる場合に特に有効である。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は粒度分布を示し、横軸に粒径を縦軸にその割合を示している。

第1図(a)はPVPを添加した場合、(b)はPVPを添加しない場合のシリカ被覆処理前のテクニア微粒子の粒度分布を示している。

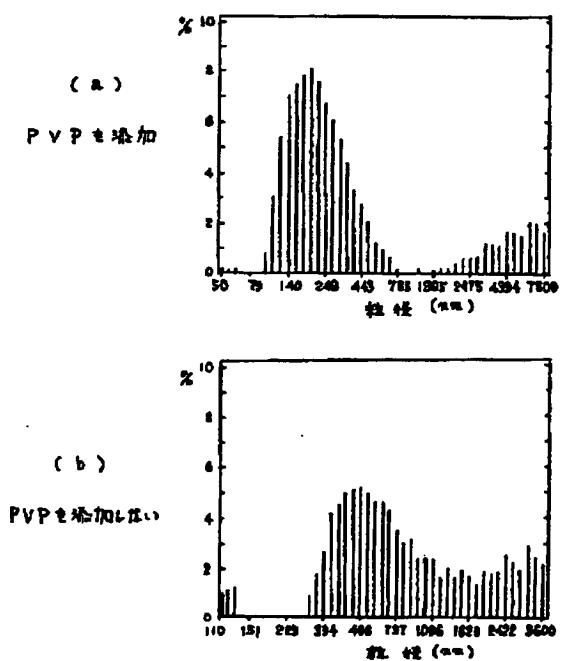
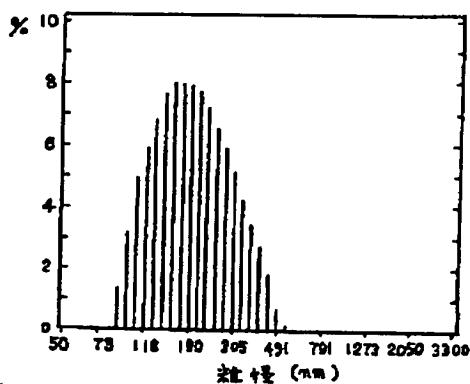
特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野精市



図面の抄書(内容に変更なし)

第1図 シリカ被覆処理後のテクニア微粒子の粒度分布

第2図 テクニア微粒子の粒度分布
(被覆処理前)

手続種別 (方式)

6. 補正の対象

平成2年6月20日

図面

特許庁長官 殿

通

7. 補正の内容

1. 事件の表示

平成2年特許願第23326号

願書に最初に添付した図面の净書
別紙のとおり(内容に変更なし)

2. 発明の名称

絶縁体被覆半導体微粒子の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

名称(400) 日本板硝子株式会社

代表者 中島 進二

4. 代理人

住所 東京都港区新橋5丁目11番3号

新橋住友ビル

日本板硝子株式会社 特許部内

TEL 東京(03)-436-8791(直)

5. 補正命令の日付

平成2年5月29日(発送日)

方式 本件



THIS PAGE BLANK 115070